

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 689 065 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95108866.5**

(51) Int. Cl.⁶: **G02B 5/30, B42D 15/10**

(22) Anmeldetag: **08.06.95**

(30) Priorität: **24.06.94 CH 2017/94**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.95 Patentblatt 95/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **F. Hoffmann-La Roche AG**

CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Schadt, Martin**

77 Liestalerstrasse

CH-4411 Seltisberg (CH)

Erfinder: **Schuster, Andreas**

14 Falkenbergerstrasse

D-79110 Freiburg (DE)

Erfinder: **Seiberle, Hubert**

22 Lörracherstrasse

D-79595 Rümplingen (DE)

(74) Vertreter: **Buntz, Gerhard et al**

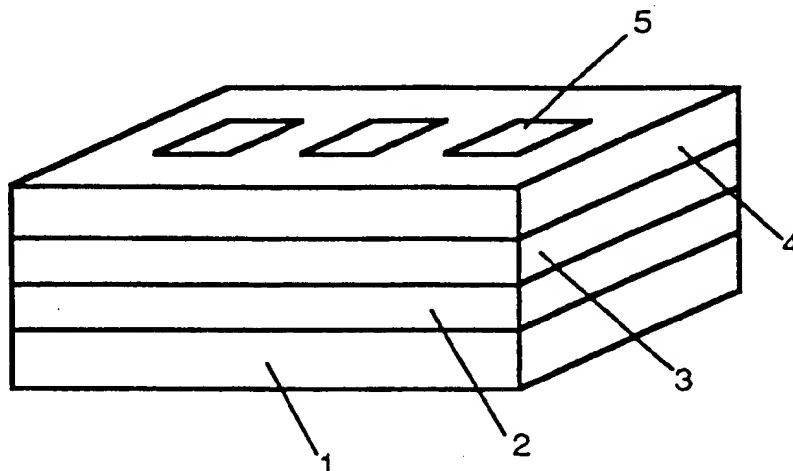
Grenzacherstrasse 124

Postfach 3255

CH-4002 Basel (CH)

(54) **Optisches Bauelement**

(57) Durch Kombination einer Hybridschicht aus Orientierungsschicht (3) und vernetzter flüssigkristalliner Monomerschicht (4) mit einem Reflektor (2) und geeigneter lokaler Strukturierung der Molekülorientierung lässt sich ein mit herkömmlichen Fotokopiergeräten nicht kopierbares Muster (5) erzeugen, das für Dokumente (1), Banknoten etc. als Kopierschutz dient.



EP 0 689 065 A1

Die Erfindung betrifft ein optisches Bauelement mit einer Schichtstruktur aus einer anisotropen Schicht vernetzter flüssigkristalliner Monomere in Kontakt mit einer Orientierungsschicht auf einem Substrat, die Herstellung solcher Bauelemente und deren bevorzugte Verwendung.

Anisotrope transparente oder farbige Polymernetzwerkschichten mit einheitlicher oder punktwise vorgegebener räumlicher Orientierung der optischen Achse sind in vielen Bereichen der Displaytechnologie, der integrierten Optik, etc. von grossem Interesse.

Seit einigen Jahren sind Substanzen bekannt, die diese Eigenschaft im Prinzip besitzen, nämlich gewisse vernetzbare flüssigkristalline Diacrylate und Diepoxide. Diese Substanzen lassen sich als Monomere, d.h. vor der Vernetzung, in Zellen mit Hilfe konventioneller Orientierungsschichten oder unter Einwirkung äusserer Felder, z.B. magnetischer oder elektrischer Felder, in der LC-Phase orientieren und in einem zweiten Schritt konventionell, d.h. durch Bestrahlen mit unpolarisiertem Licht photovernetzen, ohne die im monomeren Zustand eingeprägte Orientierung zu verlieren.

Schichtstrukturen dieser Art sind z.B. aus EP-A 331 233 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt, indem eine Monomerschicht im äusseren Feld orientiert und dann in einem Teilbereich durch eine Maske hindurch bestrahlt wird. Dabei wird nur im bestrahlten Bereich die Vernetzung ausgelöst. Anschliessend wird die Richtung des äusseren Feldes geändert, und die noch nicht vernetzten Monomerebereiche werden bezüglich der neuen Feldrichtung reorientiert. Daraufhin wird auch dieser Bereich beleuchtet und damit vernetzt. Es ist klar, dass dieses Verfahren nicht zu einer örtlich hochaufgelösten Orientierungsstruktur führen kann, da die radikalische Vernetzungsreaktion durch die Abschattung der Maske nicht scharf begrenzt wird.

Seit neuerer Zeit sind Verfahren bekannt, die es erlauben, Orientierungsschichten mit örtlich variablen Orientierungseigenschaften zu erzeugen. So ist z.B. in US-A 4,974,941 die Orientierung dichroitischer im Polymer eingelagerter Farbstoffmoleküle mit Hilfe photolithographischer Verfahren beschrieben.

Schichtstrukturen aus einem Film vernetzter flüssigkristalliner Monomere in Kontakt mit einer Orientierungsschicht aus einem photoorientierbaren Polymernetzwerk (PPN) sind in der noch unveröffentlichten schweizerischen Patentanmeldung Nr. 488/93 beschrieben. Die Herstellung dieser Schichtstrukturen erfolgt dadurch, dass die flüssigkristallinen Monomere durch die Wechselwirkung mit der PPN-Schicht orientiert und die Orientierungen in einem anschliessenden Vernetzungsschritt fixiert werden. Im übrigen wird hiermit auch auf die schweizerische Patentanmeldung Nr. 2016/94 Bezug genommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Möglichkeiten mit Schichtstrukturen der vorstehend erwähnten Art für optische und elektro-optische Bauelemente und Einrichtungen bereitzustellen.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass das Substrat einen Reflektor aufweist. Reflektor kann eine diffuse oder spiegelnde Metalloberfläche, reflektierende Polymere, die z.B. Pigmente enthalten wie bei metallisierten Autolacken, reflektierendes Papier, dielektrische Spiegel etc. sein. Die Reflektoren müssen den Polarisationszustand des einfallenden Lichtes mindestens teilweise erhalten. Eine derartige Anordnung eignet sich erfindungsgemäss besonders zur Verwendung für die Fälschungs- und Kopiersicherung von Banknoten, Dokumenten, sowie auch zur Erzeugung von reflektiven Flüssigkristallanzeigen, zur Herstellung von optischen Bauteilen für die integrierte Optik, wie beispielsweise Wellenleiter, Gitter, nichtlinear optisch (NLO) aktive Substrate, elektro-optische Mach-Zender Modulatoren, etc.

Der Bedarf und die Anforderungen an Fälschungssicherheit von Sicherheitselementen in Banknoten, Kreditkarten, Dokumenten usw., die dennoch eindeutig auch von Laien als solche erkannt werden, nehmen aufgrund der verfügbaren, hochqualitativen Kopiertechniken immer mehr zu. Die meisten der zur Zeit eingeführten Sicherheitsmerkmale, z.B. Hologramme oder Kinegramme (J.F. Moser, "Document Protection by optically variable graphics", in "Optical Document Security", R.L. van Renesse (ed.), Artech House, Boston, London, p. 169), basieren auf der Beugung von Licht an Gittern. Zur Verifizierung ihrer Echtheit müssen solche Sicherheitsmerkmale unter verschiedenen Blickwinkeln betrachtet werden. Als Resultat erhält man dreidimensionale Bilder, Farbwechselspiele oder kinematische Effekte, die nach Regeln geprüft werden müssen, dieusterspezifisch sind. Daraus ergibt sich die Schwierigkeit, dass dem Laien viele dieser anspruchsvollen Regeln bekannt sein müssen, um die Echtheit eines solchen Sicherheitselementes visuell prüfen zu können. Ferner ist insbesondere die maschinelle Ueberprüfung solcher auf Beugung beruhender Sicherheitsmerkmale sehr aufwendig. Praktisch nicht realisierbar wird das maschinelle Einlesen von individueller Information, wie z.B. von Bildern oder Nummern, die mittels dieser Techniken codiert sind.

Cholesterische Flüssigkristalle, wie sie z.B. von Flüssigkristall-Thermometern her bekannt sind, werden in EP-A 435 029 als Sicherheitselemente beschrieben. Ähnlich wie bei den mechanischen Gittern ist bei cholesterischen Flüssigkristallen eine periodische Struktur vorhanden, die für die seit 1888 bekannte Eigenschaft sorgt, dass sich die Farbe des reflektierten Lichts mit dem Blickwinkel ändert. Die Echtheitsprüfung aufgrund der damit verbundenen Farbwechselspiele ist daher mit analogen Problemen wie bei den mechanischen Gittern behaftet.

Im folgenden wird anhand der beiliegenden Zeichnung ein Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben.

Die Figur zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einer Schichtstruktur, die in einer fälschungssicheren Banknote vorliegt. Basis oder Substrat der Schichtstruktur ist eine Papierschicht 1, die mit herkömmlichem Banknotenpapier identisch ist. Bereits in vielen heute üblichen Banknoten ist ein Metallband oder -faden vorhanden, der eine gewisse Sicherheit gegen Fälschung bewirken soll. Auf dem Papier 1 befindet sich also in Teilbereichen der Fläche eine Metallschicht 2. Auf dieser ist eine Orientierungsschicht 3 aufgebracht, die orientierend auf eine darüber beschichtete Retarderschicht 4 wirkt. Die Orientierungsschicht 3 hat ein Muster, das sich auf die Retarderschicht 4 vor deren Vernetzung überträgt und dann in der Retarderschicht als Muster 5 vorhanden ist. Bei Betrachtung des mit dem Retardermuster beschichteten Metallbandes im unpolarisierten Licht sieht man den normalen Metallfaden. Betrachtet man die Konfiguration durch ein Polarisationsfilter, so wird das Muster sichtbar. Die Mustererkennung kann maschinell mittels polarisations-sensitiven Detektoren oder visuell erfolgen.

Auf diese Weise lassen sich sehr elegant Kopierschutz und Fälschungssicherheit in Banknoten, Kreditkarten, Dokumente etc., einbauen. Das Retardermuster kann z.B. ein Bild oder einen Text enthalten. Es kann z.B. auch dazu verwendet werden, um normalerweise unsichtbare Codes bei Betrachtung mit einem Polarisationsfilter sichtbar zu machen.

Wegen der Unsichtbarkeit des Retardernusters bei Betrachtung mit unpolarisiertem Licht, kann die Schichtstruktur auch über anderen Sicherheitsmerkmalen angeordnet werden, ohne deren Eigenschaft zu beeinflussen. Durch diese Kombination mit anderen Kopiersicherheitstechnologien kann die Fälschungssicherheit noch erhöht werden.

Es ist auch möglich, in das Sicherheitselement eine Retarderschicht zu integrieren, deren optische Achse einen Winkel zur Oberfläche bildet. Durch Verkippen der Schicht lassen sich dann Farben oder hell-dunkel Effekte erzeugen, die unsymmetrisch zur unverkippten Lage sind.

Gegenüber bereits bekannten Sicherheitselementen zeichnet sich die Erfindung dadurch aus, dass die Echtheit des Sicherheitsmerkmals auch für den Laien einfach zu verifizieren ist, da das Erkennen von komplizierten Farbwechselspielen oder kinematischen Effekten nicht erst erlernt werden muss.

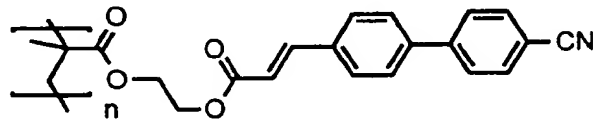
Weitere Einzelheiten der Erfindung werden aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich.

Beispiel 1

Herstellung einer PPN-Schicht

Als PPN-Material kommen z.B. Zimtsäurederivate in Frage. Für die Beispiele wurde ein PPN-Material mit hohem Glaspunkt ($T_g = 133^\circ\text{C}$) ausgewählt:

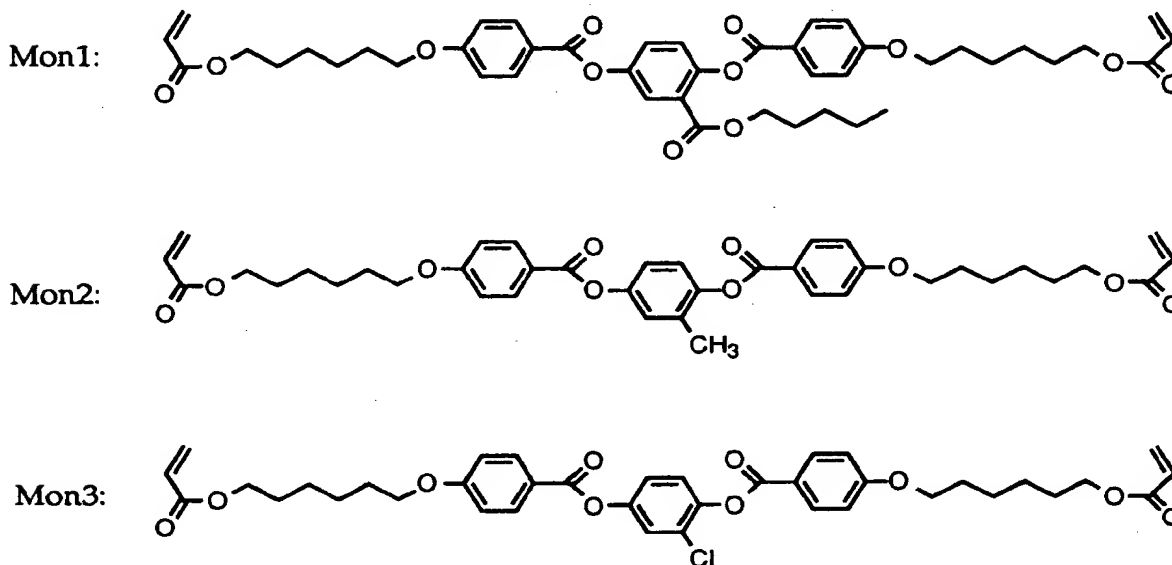
Polymer:



Eine Glasplatte wurde durch Spincoating mit einer 5-prozentigen Lösung des PPN-Materials in NMP für eine Minute bei 2000 UpM beschichtet. Die Schicht wurde dann 2 Stunden bei 130°C auf einer Wärmebank und weitere 4 Stunden bei 130°C im Vakuum getrocknet. Die Schicht wurde dann mit dem linear polarisierten Licht einer 200 W Hg Höchstdrucklampe 5 Minuten bei Raumtemperatur belichtet. Danach liess sich die Schicht als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle einsetzen. Die thermische Stabilität der Orientierungsfähigkeit ist allerdings für viele Anwendungen zu klein. So ging die Orientierungsfähigkeit z.B. bei 120°C nach 15 Minuten verloren.

Beispiel 2**Mischung vernetzbarer LC-Monomere für die LCP-Schichten**

Als vernetzbare LC-Monomere wurden in den Beispielen folgende Diacrylatkomponenten verwendet:



Mit diesen Komponenten wurde eine unterkühlbare, nematische Mischung M_{LCP} mit besonders tiefem Schmelzpunkt ($T_m \approx 35^\circ C$) entwickelt, die es erlaubt, die Präparation der LCP-Schicht bei Raumtemperatur auszuführen.

Die Diacrylat-Monomere sind in der folgenden Zusammensetzung in der Mischung vorhanden:

Mon1 80%

Mon2 15%

Mon3 5%

Zur Beschleunigung des Vernetzungsprozesses wurden der Mischung zusätzlich noch 2% des Photoinitiators IRGACURE 369 von Ciba-Geigy zugefügt.

Diese Mischung M_{LCP} wurde nun in Anisol gelöst und auf ein PPN-Substrat aufgebracht. Ueber die Konzentration von M_{LCP} in Anisol liess sich die LCP-Schichtdicke über einen weiten Bereich einstellen. Zur photoinduzierten Vernetzung der LC-Monomere wurden die Schichten nach ihrer Orientierung mit isotropem Licht einer 150 W Xenonlampe für ca. 30 Minuten bestrahlt und damit die Orientierung fixiert.

Beispiel 3**Retarder auf spiegelnd oder diffus reflektierender Metallschicht**

Auf eine mit Aluminium bedampfte Glasplatte wurde eine PPN-Schicht aufgebracht und anschliessend mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlt, wobei die Polarisationsrichtung beim Belichten der einen Hälfte der Platte um 45° gegenüber der Polarisationsrichtung beim Belichten der anderen Hälfte verdreht war. Eine 30-prozentige Lösung von M_{LCP} in Anisol wurde durch Spincoating (2 min. bei 2000 UpM) auf die belichtete PPN-Schicht aufgebracht. Unter diesen Bedingungen erhielt man eine Schicht, die nach dem Vernetzen eine optische Verzögerung von ca. 140 nm besass. Das an der Metallschicht reflektierte Licht erfuhr jedoch die doppelte optische Verzögerung, also 280 nm. Dies entsprach etwa einer $\lambda/2$ -Platte bezogen auf eine mittlere Wellenlänge im sichtbaren Teil des Spektrums.

Betrachtete man die reflektierende Schicht ohne Polarisator, so sah man nur eine optisch unstrukturierte reflektierende Platte. Hielt man jedoch einen Polarisator so vor die Platte, dass die Durchlassrichtung mit einer der beiden durch die Belichtung vorgegebenen Richtungen übereinstimmte, so erschien die entsprechende Hälfte der Platte hell, die andere dagegen tiefblau.

Damit ist es möglich, Informationen auf reflektierende Oberflächen zu schreiben, die nur mit Hilfe eines Polarisators gelesen werden können. Solche Retardermuster können etwa zu Zwecken des Kopierschutzes und der Echtheitsprüfung von Dokumenten, Banknoten usw. eingesetzt werden.

5 Patentansprüche

1. Optisches Bauelement mit einer Schichtstruktur aus einer anisotropen Schicht vernetzter flüssigkristalliner Monomere in Kontakt mit einer Orientierungsschicht auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat einen spiegelnden oder diffusen Reflektor aufweist.
2. Optisches Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus dem Reflektor besteht.
3. Optisches Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus einem durchsichtigen Material besteht.
4. Optisches Bauelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reflektor auf der der Orientierungsschicht gegenüberliegenden Substratseite angebracht ist.
5. Optisches Bauelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reflektor über der LCP-Schicht angeordnet ist, wobei die optische Information der LCP-Schicht durch das Substrat hindurch betrachtet wird.
6. Optisches Bauelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das durchsichtige Substrat beidseitig mit einer Schichtstruktur aus einer anisotropen Schicht vernetzter Flüssigkristalliner Monomere in Kontakt mit einer Orientierungsschicht versehen ist.
7. Optisches Bauelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die eine Seite der Substratoberfläche mit einer Schichtstruktur aus einer anisotropen Schicht vernetzter flüssigkristalliner Monomere in Kontakt mit einer Orientierungsschicht, die andere Substratoberfläche dagegen mit einer nicht-photostrukturierten Retarderschicht, bzw. Retarderfolie versehen ist.
8. Optisches Bauelement nach einem der Ansprüche 3-7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat optisch anisotrop ist.
9. Optisches Bauelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Orientierungsschicht ein Kippwinkel in der LCP-Schicht induziert wird, sodass deren optische Achse schräg zur Substratoberfläche steht.
10. Optisches Bauelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Orientierungsschicht und die Flüssigkristallschicht ein Muster mit lokal variierender Molekülanordnung aufweisen.
11. Optisches Bauelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die LCP-Schicht dichroitische Farbstoffmoleküle enthält.
12. Optisches Bauelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reflektor metallisch ist.
13. Optisches Bauelement nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Reflektor ein Metallfaden ist.
14. Optisches Bauelement nach einem der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtstruktur aus vernetzten flüssigkristallinen Monomeren und der Orientierungsschicht über anderen Sicherheitsmerkmalen angeordnet ist.
15. Verwendung eines optischen Bauelements nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Fälschungs- und Kopiersicherung.

16. Verwendung eines optischen Bauelements nach einem der Ansprüche 1-14 in Banknoten.
17. Verwendung eines optischen Bauelements nach einem der Ansprüche 1-14 in Kreditkarten.
- 5 18. Verwendung eines optischen Bauelements nach einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, dass die Information in manuell oder automatisch betriebenen optischen Leseeinrichtungen detektiert wird.

10

15

20

25

30

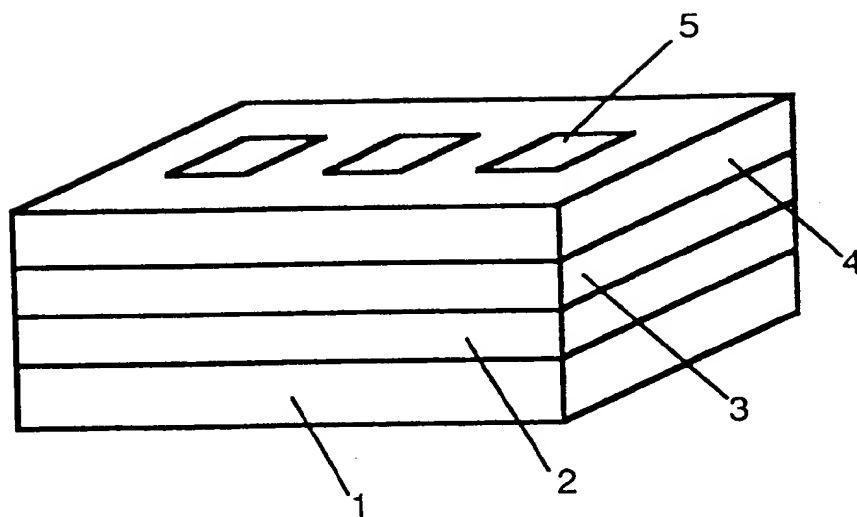
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 8866

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 337, EMSWORTH GB, Seiten 410-411, XP 000310119 ARTIKEL NR.33799 'Achromatic retardation layers based on anisotropic polymer networks' * das ganze Dokument *	1	G02B5/30 B42D15/10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15 no. 318 (M-1146) ,14.August 1991 & JP-A-03 118198 (TOPPAN) 20.Mai 1991, * Zusammenfassung *	1,12,15, 17	
A	WO-A-94 02329 (PORTALS) * Seite 12, Absatz 4 - Seite 14, Absatz 1 *	1,10, 15-17	
D,A	EP-A-0 435 029 (GAO) * Spalte 5, Zeile 49 - Spalte 8, Zeile 10 *	1,10, 15-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G02B G02F B42D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25.September 1995	Prüfer Wongel, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE:			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

PPO FORM 1503 01.92 (P04C03)